

Az Óbányai Aleurolit Formáció fekete palájának izotópgeokémiai és szénhidrogéngenetikai jellemzése

Isotope geochemistry and characterization of hydrocarbon potential of black shale from Óbánya Siltstone Formation

Varga Andrea¹ – Raucsik Béla² – Hámorné Vidó Mária³ – Rostási Ágnes²

(8 ábra, 3 táblázat)

Tárgyszavak: fekete pala, szerves anyag, karbonát, szerves kőzet, Rock-Eval pirolízis, stabilizotóp, toarci, Mecsek

Keywords: black shale, organic matter, carbonate, organic petrography, Rock-Eval pyrolysis, stable isotope, Toarcian, Mecsek Mts

Abstract

In the black shale samples collected from the lower part of the Réka Valley section (Mecsek Mts.) of the Toarcian Óbánya Siltstone Formation, total organic carbon (TOC) contents vary between 3.89 and 8.12% for laminated lithotype and between 2.14 and 3.29% for thin-bedded one. Rock Eval data indicate a type II, immature kerogen throughout the section. Detailed optical analysis reflects that the organic matter is composed almost exclusively of material linked to an algal origin (liptinite). The terrestrial plant debris constituents occur as a background input signal, which accounts for a maximum of less than 3.2% of the total organic matter. According to the SP (source potential) values these rocks have an excellent petroleum potential; however, our data may be affected by outcrop weathering.

The kerogen carbon isotopic composition ranges from $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ value of -30.9 to -28.6‰ (relative to V-PDB). Relative to the laminated black shale samples, lower TOC and higher bitumen contents in the liptinite fraction together with lower hydrogen index and higher $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ values in the thin-bedded black shale samples reflect an early diagenetic oxidation of labile marine organic matter. Measured $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values show that the carbonate composition of the black shale samples is strongly affected by homogenizing effect of diagenesis. Therefore, these data can not be used to infer palaeoenvironmental conditions.

Összefoglalás

A toarci Óbányai Aleurolit Formáció réka-völgyi szelvényének (Mecsek hegység) alsó részéből gyűjtött fekete pala minták összes szerves szén-tartalma a laminált kőzettípusban 3,89–8,12%, a vékonyréteges változatban 2,14–3,29%. A Rock Eval pirolízis eredményei alapján valamennyi minta II. típusú, éretlen kerogént tartalmaz. A részletes optikai vizsgálat alapján a szerves anyag szinte kizárólag alga eredetű (liptinit). A szárazföldi szerves anyag beszállítása háttérbe szorult, a teljes szerves anyag mennyiségére nézve kisebb, mint 3,2%. Az SP (szénhidrogén-potenciál) értékek alapján a vizsgált képződmény kiváló kőolaj anyakőzet, jóllehet adatainkat a feltárásban végbement oxidáció befolyásolhatta.

¹ELTE Kőzettani és Geokémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány P. sétány 1/C, e-mail: raucsikvarga@freemail.hu

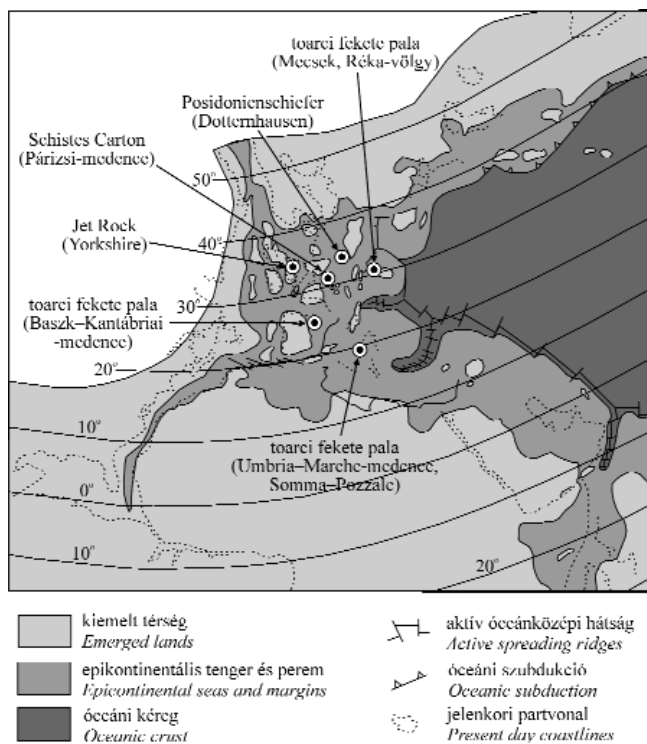
²Pannon Egyetem, Föld- és Környezettudományi Tanszék, 8200 Veszprém, Egyetem u. 10, e-mail: raucsik@almos.vein.hu

³Magyar Állami Eötvös Loránd Geofizikai Intézet, 1145 Budapest, Kolumbusz u. 17-23, e-mail: vido@elgi.hu

A dústított kerogén stabil szénizotópos összetétele ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, V-PDB) $-30,9$ és $-28,6\text{‰}$ közötti. A laminált fekete palához viszonyítva a vékonyréteges palaminták kisebb TOC- és a teljes lipitinhoz viszonyított nagyobb bitumentartalma, továbbá a kisebb hidrogén index és a kevésbé negatív $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értékek a labilis, tengeri eredetű szerves anyag korai diagenetikus oxidációját tükrözik. A fekete pala karbonátjának stabil szén- és oxigénizotópos összetételét a diagenézis homogenizáló hatása befolyásolta, ezért az ökoszisztémái viszonyok jellemzésére nem használható fel.

Bevezetés

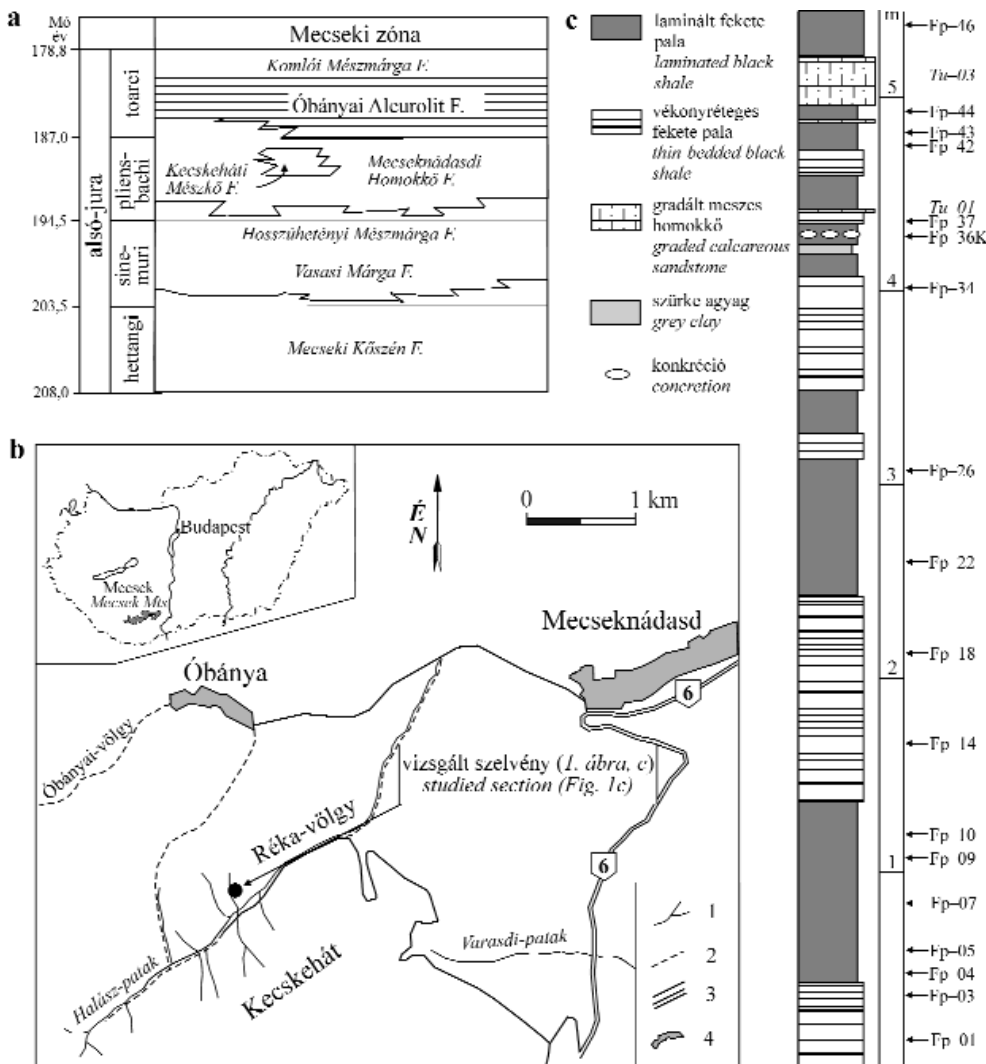
Az elmúlt évtizedekben világszerte elterjedt a fekete palák vizsgálata, amelyek nagy szervesanyag-tartalmuk következtében kiváló potenciális szénhidrogén anyaközetek (JENKINS 1985, 1988; HOLLANDER et al. 1991; WIGNALL 1991; KATZ 1994; JENKINS & CLAYTON 1997; RÖHL et al. 2001; WIGNALL & NEWTON 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002). A fekete palák képződése szempontjából kiemelt jelentőségű a jura időszak. A toarci óceáni anoxikus esemény (JENKINS 1985, 1988) az egyik legrészletesebben vizsgált, ugyanakkor sok ellentmondást rejtő eseménye a tethysi régió földtanának (1. ábra).



1. ábra. A vizsgált terület ősföldrajzi kerete (BASSOUILLET et al. 1993), valamint néhány alsó-toarci fekete pala rétegsor helyzete (JENKINS 1985, 1988)

Figure 1. Palaeogeographical frame of the study area (after BASSOUILLET et al. 1993) with locality of some lower Toarcian black shale sequences (JENKINS 1985, 1988)

Hazánkban a Keleti-Mecsek jellegzetes, bár kis vastagságú (10–20 m) toarci képződménye az Óbányai Aleurolit Formáció szerves anyagban gazdag „halaspalája” vagy „bőrpalája” (2. ábra). A terepi vizsgálatokon és az áttekintő őslénytani eredményeken túl — potenciális gazdasági jelentősége ellenére — ez a kőzetegyüttes azonban kevés figyelmet kapott (VADÁSZ 1935; FORGÓ et al. 1966; FÖLDI et al. 1967, JENKINS 1988). DULAI et al. (1992) alapján a mecseki fekete pala éretlen, II. típusú kerogént tartalmaz, eredményeiket azonban három fekete palaszint kőzeteiből kevert átlagminta Rock-Eval pirólízissel meghatározott paramétereire alapozták. A Réka-völgyi szelvény palinológiai vizsgálatok BALDANZA et al. (1995)



2. ábra. a) A Mecseki zóna alsó-jura formációinak rétegtani helyzete (HAAS 1994); b) A vizsgált szelvény földrajzi elhelyezkedése. 1: patak; 2: turistaút; 3: műút; 4: település; c) Az alsó-toarci fekete pala (Óbányai Aleurolit Formáció) Réka-völgyi szelvényének egyszerűsített rétegsora a mintavételi pontok feltüntetésével (alsó rész)

Figure 2. Stratigraphic chart showing the Lower Jurassic formations of the Mecsek Zone (HAAS 1994); b) Location map of the examined section. 1: creek; 2: foot-path; 3: road; 4: settlement; c) Generalized lithological column with the sampling points of the Réka Valley section (lower part) of the lower Toarcian black shale (Óbányai Siltstone Formation)

megállapították, hogy a felső-pliensbachi–alsó-toarci rétegsor szerves fáciese kevert tengeri és szárazföldi eredetű. A tengeri szerves frakciót elsősorban amorf szerves anyag alkotja, melynek mennyisége a *Harpoceras falciferum* ammonitesz-zóna irányában növekszik. NÉMEDI VARGA (1998) a formáció összefoglaló bemutatásakor az összes szerves szén (TOC) mennyiségét maximálisan 4,1%-ban adta meg.

Hangsúlyozni kell azonban, hogy ez az adat — DULAI et al. (1992) munkájából — egyetlen átlagminta TOC-tartalmát jelenti, így a formáció szénhidrogéngenetikai potenciáljáról alkotott kép nem tekinthető reálisnak.

DULAI et al. (1992) terepi megfigyelésekre, őslénytani és szedimentológiai adatokra alapozva JENKYN (1985) modelljével magyarázzák az Óbányai Aleurolit Formáció szerves anyagban gazdag kőzetegyüttesének kialakulását. Véleményük szerint az intenzív feláramlás és a megnövekedett plankton produktivitás okozta a szerves anyag felhalmozódását az európai selfen elhelyezkedő, viszonylag sekély epikontinentális tengerben. RAUCSIK & MERÉNYI (2000) agyagászványtani eredményei szerint nem zárható ki az sem, hogy a feltételezett feláramlási rendszer a lehordási terület klímájában bekövetkezett lényeges változással (csapadékosabbá válással) van összefüggésben. A mecseki pliensbachi-toarci képződmények összehasonlító geokémiai kutatásához kapcsolódóan RAUCSIK et al. (2000, 2002) a „halaspala” Rékavölgyi szelvényéből 4 laminált fekete pala szerves geokémiai jellemzőit közlik, azonban a mért adatok publikálására nem került sor. Az alsó-toarci fekete palára vonatkozó szórványos adataik összhangban vannak az eddigi modellel: a bioproduktivitás indikátor P és Ba, valamint az aljzat redox állapotának függvényében mobilizálódó Cr, Co, Ni, Cu és Pb számottevő mértékben dúsul, a szerves geokémiai paraméterek éretlen, nitrogéngazdag, kevert (II. típusú, részben lipiddús tengeri alga, részben magasabbrendű szárazföldi növényi) eredetű szerves anyagot jeleznek. RAUCSIK et al. (2002) szerint a mecseki fekete pala keletkezése kapcsolatban lehet a kora-toarci során világszerte megfigyelt eusztatikus tengerszint-emelkedéssel (WIGNALL 1991, WIGNALL & NEWTON 2001).

Az Óbányai Aleurolit Formáció képződési modelljében további problémát jelent az, hogy a fekete palát tartalmazó kőzetegyüttes, valamint rétegtani fekvője, a Mecseknádasdi Homokkő Formáció nem sekélytengeri, hanem valódi medencefáciesre utaló kőzetekből áll (HAAS 1994; RAUCSIK & MERÉNYI 2000; RAUCSIK & VARGA 2002). A pliensbachi-toarci rétegsorban hemipelágikus, plankton szervezetek maradványaiban gazdag foltos márga zagyárüledékekkel váltakozik. Így megkérdőjeleződik a DULAI et al. (1992) által kiindulási feltételként kezelt sekély epikontinentális tenger modellje, továbbá ezzel összefüggésben a JENKYN (1985)-modell alkalmazhatósága. Ezt erősíti meg BALDANZA et al. (1995) — mészvázú nannofossziliák és dinoflagelláta ciszták minőségi és mennyiségi eloszlására épülő — eredménye, ami szerint a mecseki üledékgyűjtőben a paleohőmérséklet, a sótartalom és a nutriens-koncentráció lényegesen eltérő volt mind a belső tethysi területek (pl. Umbria-Marche-medence), mind a boreális self (sekély epikontinentális régió) ökoszisztémái viszonyaitól (1. ábra).

A németországi „posidonias pala” (Posidonien-schiefer) kutatásával kapcsolatban RÖHL et al. (2001) és SCHMID-RÖHL et al. (2002) rávilágítottak arra, hogy egy — első közelítésben — egyveretű fekete pala rétegsoron belül a szerves anyag felhalmozódását és megőrződését meghatározó tényezők (a megemelkedett bioproduktivitás; az aljzat időszakos vagy tartós anoxiája, illetve diszoxiája; a nagy üledék-képződési sebesség) ingadozása szoros kapcsolatban van az üledékgyűjtő medence és tágabb környezetének ökoszisztémái viszonyaiban beállt változásokkal. Az Óbányai Aleurolit Formáció — és ezen belül a szerves anyagban gazdag fekete pala — üledékképződési modelljének pontosításához ezért nélkülözhetetlen a kora-

toarci őskörnyezeti viszonyok minél részletesebb jellemzése, amelyhez a kőzetanyag komplex ásványtani, kőzettani és geokémiai vizsgálata szükséges. Tanulmányunkban — a kutatás első lépéseként — az Óbányai Aleurolit Formáció Réka-völgyi szelvényéből származó fekete palaminták Rock–Eval pirolízisének, szerves kőzettani és izotópgeokémiai vizsgálatának eddigi eredményeit mutatjuk be.

A vizsgált szelvény

Az Óbányai Aleurolit Formáció Réka-völgyi típuszelvénye (Apátvarasd, Keleti-Mecsek) a Halász-patak egy baloldali mellékvölgyében található (2. ábra, b), ahol a zagyárüledékekkel (általában kovásodott, keresztlaminált vagy gradált meszes homokkő, illetve krinoideás mészkő) váltakozó hemipelágikus foltos márga (lemezes vagy pados) felett — folyamatos átmenettel — sötét színű agyagmárga (fekete pala) fejlődött ki. A feltáráspan a ~10 m valódi vastagságú, szerves anyagban gazdag agyagpala laminált (a réteglapok távolsága tizedmillimétertől egy-két milliméterig terjed) és vékonyréteges (a réteglapok távolsága fél-másfél centiméter) változata különíthető el, valamint gyakran kiemelkedő homokkő, illetve homokos, krinoideás mészkő közbetelepüléseket tartalmaz. A fekete pala fedőképződménye lemezes, vékonyréteges vagy pados foltos márgarétegek váltakozásából álló, a fekével megegyező rétegsor.

A toarci óceáni anoxikus esemény nyugat-európai típuszelvényeitől eltérően a Réka-völgyi rétegsor részletes biosztratigráfiai tagolása napjainkig nem valósult meg, továbbá a rendelkezésre álló őslénytani információk több ellentmondást tartalmaznak. GALÁ CZ (1991) szerint a ~12 m vastagságú fekete palaösszletben a több szintből (a pala aljától 3,5–7 m-es magasságban) gyűjtött ammonitesz-fauna az alsó-toarci *Harpoceras falciferum* zónát jelzi. Közvetlenül a fekete pala felett *Harpoceras* cf. *exaratum* került elő, ami még a *falciferum* zónára utal. DULAI et al. (1992) alapján a ~9 m vastagságban feltárt fekete pala a *falciferum* zónát (valamint esetleg a *bifrons* zónát) képviseli a vizsgált szelvényben. BALDANZA & MATTIOLLI (1992), BALDANZA et al. (1995) és BUCEFALO PALLIANI et al. (1997) szerint a Réka-völgyben feltárt anoxikus fekete pala vastagsága ~20 m, kora — mészvázú nannofossziliák és dinoflagelláták ciszták alapján — a *tenuicostatum* és a *falciferum* zónába helyezhető. A *tenuicostatum/falciferum* zónák határa a fekete palán belül, a szelvény alsó részén található. A bemutatott szelvényvázlaton a mikropaleontológiai vizsgálathoz gyűjtött 5 minta helye azonban ellentmondásos (BALDANZA & MATTIOLLI 1992, 122. oldal, 8. ábra; BALDANZA et al. 1995, 163. oldal, 1. ábra; BUCEFALO PALLIANI et al. 1997, 114. oldal, 2. ábra), továbbá a feltáráspan litosztratigráfiai tagolása nem egyértelmű. A fekete palán belül nem tüntetnek fel eltérő kőzettípusokat, fekéjében kompakt agyagos mészkövet (ez valószínűleg a bioturbált foltos márgának felel meg), fedőjében összefoglalóan meszes, illetve sziliciklasztos kőzettípusokat jelölnek (ez valószínűleg a turbiditpadokat jelenti), ezért a mikropaleontológiai adatok és az ammoniteszek vizsgálatára épülő eredmények (GALÁ CZ 1991; DULAI et al. 1992) korrelálására nincs mód. A mikropaleontológiai eredmények értelmezését és felhasználhatóságát erősen megnehezíti BALDANZA & MATTIOLLI (1992) és BALDANZA et al. (1995) munkáinak szemléletmódja, mivel a magyarországi jura képződményeket — ezen belül a bakonyi és a mecseki szelvényeket — egységesen medi-

terrán-típusba sorolják, és a Réka-völgyi rétegsort a Déli-Alpok, az Apenninek és Szicília jura képződményeivel párhuzamosítják.

Az általunk vizsgált szelvény a GALÁCZ (1991) munkájában közölt fekete pala (s. str.) rétegsor felső 10 m-es szakaszával párhuzamosítható, azaz a Tu-03 turbiditpad (~5 m-es magasságban) felel meg annak a jellegzetes krinoideás mészkőrétegnek, amit GALÁCZ (1991) a pala aljától 7 m-es magasságban jelölt (2. ábra, c). A Tu-01, illetve a Tu-03 turbiditréteg nagy valószínűséggel azonosítható DULAI et al. (1992, 71. oldal, 4. ábra) „H” jelű, illetve „J” jelű homokkőpadjával.

Mintagyűjtés, vizsgálati módszerek

Az Óbányai Aleurolit Formáció Réka-völgyi szelvényében a ~10 m vastagságú fekete pala feltárás alsó 5,5 m-es szakaszából (2. ábra, c) 7 minta szerves kőzettani leírását végeztük el. Összehasonlító mintaként a fekete pala közvetlen fekéjéből két lemezes mészmárgát (LmA és LmB), valamint a pliensbachii Mecseknádasdi Homokkő Formációból egy (a mecseknádasdi Kopasz-hegyről származó) szerves anyagban gazdag lemezes agyagmárgát (KHD-1; RAUCSIK & MERÉNYI 2000) szintén megvizsgáltunk.

A szerves anyag termikus érettségének és összetételének meghatározására normál és gerjesztett kék fény megvilágítással működő, mikrofotométerrel ellátott Leica DM-RX kutatómikroszkópot használtunk. A vitritreflexiót az ISO 7404 szabvány szerint olajimerzióban 546 nm hullámhosszon mértük, ahol a kalibráló sztenderd fényviszaverőképessége 0,683%. A macerálemzéseket TAYLOR et al. (1998, 363. oldal) szerint végeztük, ahol egy minta szerves kőzettani összetételét legalább 300 pont adatai alapján számoltuk.

A szelvény vizsgált szakaszából a Rock-Eval pirolízishez 5 vékonyréteges és 5 laminált fekete palát választottunk ki. A porított kőzetmintákat 24 órán keresztül 80 °C-os vízfürdőn, 1:1 sósavoldattal karbonátmentesítettük, majd desztillált vízzel pH=6-ig dekantáltuk. A dúsított kerogén vizsgálatát — az általános módszertani gyakorlatot követve — a Szegedi Tudományegyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén HETÉNYI Magdolna végezte.

A 10 kerogénminta stabil szénizotópos, valamint 15 fekete pala és egy konkrécia (Fp-36K) karbonátjának stabil szén- és oxigénizotópos összetételét az MTA Geokémiai Kutatóintézetében — Finnigan delta+XP stabilizotópmérő tömegspektrométerrel — DEMÉNY Attila határozta meg. A minták feltárása vízmentes foszforsavval való reakcióval (karbonátok), illetve CuO-val történő oxidációval (szerves anyag) történt. A keletkező CO₂-ban a ¹³C/¹²C és ¹⁸O/¹⁶O arányokat vivőgáz tömegspektrométerrel határozták meg.

Az eredményeket a V-PDB nemzetközi sztenderdhez viszonyítva, δ-értékben (‰) — $\delta = (R_{\text{minta}}/R_{\text{szenderd}} - 1) \cdot 1000$, ahol R_{minta} és R_{szenderd} a mintában és a sztenderdben meghatározott ¹³C/¹²C és ¹⁸O/¹⁶O arány — adták meg. A mérési eredmények átlagos reprodukálhatósága a karbonátra 0,2‰, a szerves anyagra 0,4‰. Három mintánál ennél nagyobb szórás jelentkezett, ami valószínűleg minta-inhomogenitásra vezethető vissza (diagenetikus karbonátszemcsék jelenléte a karbonátmintában), ezért ezeket a mérési eredményeket önálló almintaként kezeltük.

A karbonátasványok minőségi jellemzését a Központi Fizikai Kutatóintézet laboratóriumában egy vékonyréteges és egy laminált fekete pala scanning elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatával egészítettük ki. A szekunder elektronképeket (SEI) JSM–25 SIII típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM), 25 kV-os gyorsítófeszültséggel TÓTH Attila készítette.

Az eredmények és értelmezésük

Szervesanyag-tartalom és szénhidrogénpotenciál

A Réka-völgyi szelvényben a fekete pala vékonyréteges és laminált kifejlődése különíthető el. A két közettípus a TOC-tartalom és a vizsgált szerves geokémiai paraméterek alapján külön csoportot alkot (I. táblázat). A laminált fekete pala TOC-tartalma 3,89–8,12% (átlag: 6,11%; N=5), a vékonyréteges fekete pala TOC-tartalma valamivel kisebb: 2,14–3,29% között változik (átlag: 2,8%; N=5). A vizsgált mintákban a szerves anyag dúsulásának mértéke meghaladja a potenciális szénhidrogén

I. táblázat. Az Óbányai Aleurolit minták Rock–Eval paraméterei, valamint a kerogén stabil szénizotópos összetétele ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$, ‰).

Table I. Rock Eval data and measured $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) value of kerogen for Óbánya Siltstone samples

	Fp-1	Fp-7	Fp-10	Fp-14	Fp-18	Fp-22	Fp-26	Fp-34	Fp-37	Fp-43
TOC	3,29	6,37	7,52	2,87	2,51	3,89	4,67	2,14	3,17	8,12
S1	2,54	4,59	6,32	2,39	2,16	2,87	4,05	1,62	2,99	5,76
S2	18,41	36,50	48,06	15,15	13,60	22,60	27,55	9,00	14,93	62,10
SP	20,95	41,09	54,38	17,54	15,76	25,47	31,60	10,62	17,92	67,86
T _{max}	428	426	428	424	426	427	427	419	426	427
PI	0,13	0,11	0,11	0,14	0,14	0,11	0,13	0,16	0,17	0,09
HI	375	446	438	327	341	397	423	337	347	486
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$	-28,8	-30,3	-30,2	-28,6	-29,1	-30,9	-29,8	-29,2	-29,6	-30,6

Rövidítések: TOC összes szerves szén, teljes kőzet (%); S1: természetes szénhidrogén-tartalom (mg CH/g kőzet); S2 krakkolódással felszabaduló szénhidrogének (mg CH/g kőzet); SP szénhidrogén-potenciál=S1+S2 (mg CH/g kőzet); Tmax az S2-höz tartozó hőmérséklet (°C); PI produktív index; HI hidrogén index (mg CH/g TOC)

Abbreviations: TOC total organic carbon, bulk rock (%); S1 free hydrocarbons (mg HC/g rock); S2 pyrolysable hydrocarbons (mg HC/g rock); SP source potential=S1+S2 (mg HC/g rock); Tmax maximum temperature of S2 (°C); PI index of productivity; HI hydrogen index (mg HC/g TOC)

anyagközetekre jellemző küszöbszintet (TOC > 1,0%; BISSADA 1982). A szerves anyag mennyiségi értékelésekor azonban figyelembe kell venni azt is, hogy a szerves kötésű oxigén, hidrogén, kén és nitrogén az üledékes kőzet teljes szervesanyag-tartalmának akár 50%-át is elérheti (TISSOT & WELTE 1984). Egy éretlen mintában 1% TOC gyakran 1,5–2,0% szerves anyagnak felel meg (DECONINCK et al. 2003). RÖHL et al. (2001) alapján a németországi toarci fekete palában (Posidonienschiefer) 1% TOC-t 1,3% szerves anyag tartalmaz, így az Óbányai Aleurolit Formáció fekete palaösszletében (teljes kőzetre vonatkoztatva) átlagosan 4–8% szerves anyag őrződött meg.

A Rock–Eval pirolízis adatai (I. táblázat) alapján a laminált fekete pala teljes szénhidrogén-potenciálja ($SP=S_1+S_2$; a kőzet érése során képződő szénhidrogén mennyisége) 25,47–67,86 mg CH/g kőzet közötti (átlagosan 44,08 mg CH/g kőzet). A vékonyréteges fekete pala SP értéke valamivel kisebb: 10,62–20,95 mg CH/g kőzet között változik (átlagosan 16,56 mg CH/g kőzet). Valamennyi minta várható szénhidrogén hozama meghaladja a potenciális anyakőzetekre jellemző küszöb-szintet ($SP > 2,5$ mg HC/g kőzet; BISSADA 1982); továbbá a jó, illetve kitűnő kőolaj anyakőzetekre jellemző határértéket is ($SP > 6,0$ mg HC/g kőzet; TISSOT & WELTE 1984). A nagy SP adatok alapján a mecseki Óbányai Aleurolit Formáció fekete palája — kedvező evolúciós feltételek között — kiváló szénhidrogén (kőolaj) anyakőzet.

A kerogén típusa, érettsége és összetétele

Rock–Eval pirolízis

A TOC-tartalom és a pirolízis során felszabaduló szénhidrogének mennyisége (S_2) alapján a Réka-völgyi fekete pala szerves anyagának összetétele a II. típusú — azaz elsősorban tengeri alga eredetű — kerogén összetételének felel meg (3. ábra, a). Figyelembe véve RAUCSIK publikálatlan adatait (3. ábra), a laminált fekete pala TOC-tartalma és S_2 értéke, valamint ez utóbbin keresztül az SP értéke tág határokon belül változik, és lényegesen meghaladhatja a DULAI et al. (1992) által közölt adatokat. A T_{max} (S_2 -höz tartozó hőmérséklet) értékek 419–428 °C között változnak (I. táblázat), azaz litológiától függetlenül valamennyi minta éretlen szerves anyagot tartalmaz (3. ábra, b). A T_{max} –HI (hidrogén index) diagramban a laminált fekete pala kerogénje azonban a II. típusú, a vékonyréteges fekete pala kerogénje a III. típusú (kisebb H/C arányú, általában szárazföldi növényi eredetű) kerogén hőmérsékleti érési „útvonalához” esik közelebb (3. ábra, b).

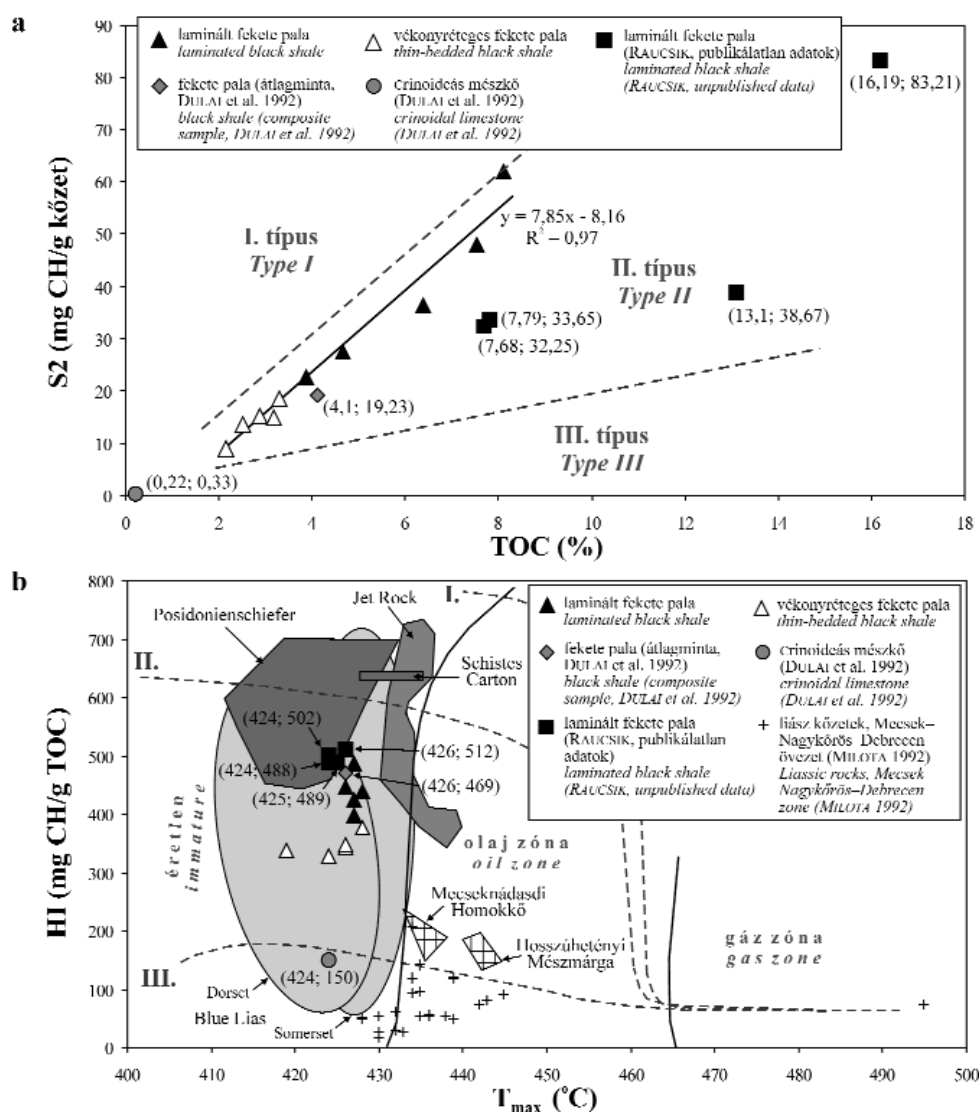
A T_{max} –HI diagramban (3. ábra, b) összehasonlításként a Mecsek–Nagykőrös–Debrecen övezetben szénhidrogénkutató fúrások által feltárt alsó-jura kőzetek adatait szintén feltüntettük (MILOTA 1992). Az alföldi minták szerves anyagát — a vizsgált Óbányai Aleurolit kőzetmintáktól eltérően — kis HI értékek (döntően <150 mg CH/g TOC) jellemzik. A T_{max} adatok alapján ezek a kőzetek érettebbek

3. ábra. → A kerogén típusának meghatározása (III. típus: kontinentális, II. típus: tengeri, I. típus: tengeri/tavi). a) TOC– S_2 diagram LANGFORD & BLANC-VALLERON (1990) alapján; b) T_{max} –HI diagram, amelyen összehasonlításként néhány alsó-jura képződmény adatait is feltüntettük. A feltüntetett kőzetek: Hosszúhetényi Mészmárga Formáció pliensbachi része, Pécsvárad (RAUCSIK, publikálatlan adatok); Mecseknádasdi Homokkő Formáció, pliensbachi, Mecseknádasd, Kopasz-hegy (RAUCSIK, publikálatlan adatok); Blue Lias Formáció (hettangi–sinemuri), dorseti és somerseti szelvény (DECONINCK et al. 2003); Jet Rock, alsó-toarci, Yorkshire (SÆLEN et al. 2000); Schistes Carton, alsó-toarci, Párizsi-medence (HOLLANDER et al. 1991; KATZ 1994); Posidonienschiefer, alsó-toarci, Dotternhausen (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001)

Figure 3. → Type of kerogen (type III: terrestrial, type II: marine, type I: marine/lacustrine). a) S_2 versus TOC diagram after LANGFORD & BLANC-VALLERON (1990); b) HI versus T_{max} plot. Data of some Lower Jurassic rocks are also shown for comparison. Indicated rocks: Pliensbachian part of Hosszúhetényi Calcareous Marl Formation, Pécsvárad (Raucsik, unpublished data); Mecseknádasd Sandstone Formation, Pliensbachian, Mecseknádasd, Kopasz Hill section (Raucsik, unpublished data); Blue Lias Formation (Hettangian–Sinemurian), Dorset and Somerset sections (DECONINCK et al. 2003); Jet Rock, Lower Toarcian, Yorkshire (SÆLEN et al. 2000); Schistes Carton, Lower Toarcian, Paris Basin (HOLLANDER et al. 1991; KATZ 1994); Posidonienschiefer, Lower Toarcian, Dotternhausen (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001)

(éretlen–olaj zóna határa; illetve egy túlérett minta), mint a Réka-völgyi toarci fekete pala, azonban az alföldi alsó-jura kőzetek összetételét tükröző mintapontok a III. típusú kerogénre jellemző érési „útvonal” mentén, illetve az alatt csoportosulnak. A kerogén típusában megfigyelhető különbség alapján nem valószínű, hogy ezek a — pontosabban meg nem határozott — liász anyakőzetek a toarci Óbányai Aleurolit Formáció fekete palájának megfelelői lennének.

Mérési eredményeinket összevetettük néhány mecseki szerves anyagban gazdag képződmény (RAUCSIK, publikálatlan adatok), valamint ismert külföldi liász anyakőzet (HOLLANDER et al. 1991; KATZ 1994; SCHMID-RÖHL 1999; SÆLEN et al. 2000; RÖHL et al. 2001; DECONINCK et al. 2003) szerves geokémiai adataival is (3. ábra, b). A



Hosszúhetényi Mészmárga Formáció plienschachi szakaszából származó bitumenes mészmárgák (Pécsvárad, felhagyott kőfejtő; RAUCSIK & MERÉNYI 2000) szerves anyaga az érett (olaj zóna), III. típusú kerogén összetételével párhuzamosítható, így jól elkülönül a Réka-völgyi fekete pala kerogénjétől. Az Óbányai Aleurolit Formáció rétegtani fekvője, a plienschachi Mecseknádasdi Homokkő Formáció szintén tartalmaz szerves anyagban gazdag szinteket (Mecseknádasd, Kopasz-hegy; RAUCSIK & MERÉNYI 2000), azonban — összhangban a mélyebb rétegtani helyzettel és a gyakran szenesedett növénymaradványokat tartalmazó zagyrüledékek gyakoriságával — a kerogén valamivel érettebb és III. típusú.

A világszerte ismert brit alsó-jura fekete palák közül a dorseti kőolajmező (Dél-Anglia) szénhidrogénjének legjelentősebb anyakőzetét a hettangi–sinemuri hemipelágikus mészkövek, márgák és fekete palák (Blue Lias Formáció) alkotják (WIGNALL & HALLAM 1991; DECONINCK et al. 2003). Mind a somerseti (0,5–11,8% TOC, átlagosan 2,7%; T_{\max} : 421–434 °C, átlagosan 427 °C), mind a dorseti (0,25–12,2% TOC, átlagosan 4%; T_{\max} : 410–430 °C, átlagosan 421 °C) szelvényből származó minták kerogénje éretlen (DECONINCK et al. 2003). A HI (55–728 mg CH/g TOC) széles tartományon belül változik (3. ábra, b). A szerves anyagban szegény mintákban a IV. típusú kerogén megjelenését a fekete palákban található, uralkodóan II. típusú (tengeri) kerogén átalakulásával magyarázzák (DECONINCK et al. 2003). A toarci óceáni anoxikus esemény során kialakult híres angliai kőolaj anyakőzet, az alsó-toarci (*falciferum* zóna) Jet Rock (Whitby Mudstone Formáció) laminált fekete palájában a TOC-tartalom általában 2 és 15% között változik (JENKYN 1985, 1988; JENKYN & CLAYTON 1997; SÆLEN et al. 2000), egyes szelvényekben — az *exaratum* szubzónában — azonban 20% körüli maximumot is elérhet (WIGNALL & HALLAM 1991; SÆLEN et al. 2000). SÆLEN et al. (2000) alapján az Észak-Yorkshire-i partvidék feltárásaiból származó minták kerogénje II. típusú (2,1–16,4% TOC, átlagosan 6,9%; T_{\max} : 422–439 °C, átlagosan 434 °C; HI: 349–734 mg CH/g TOC, átlagosan 531 mg CH/g TOC), uralkodóan az éretlen–olaj zóna hőmérsékleti határánál található (3. ábra, b). Döntően éretlen, II. típusú kerogént tartalmaz a Párizsi-medencében található alsó-toarci fekete pala, a Schistes Carton is (~1–12% TOC, átlagosan 6,17%; T_{\max} : 428–435 °C; HI: 537–721 mg HC/g TOC, átlagosan 640 mg HC/g TOC), azonban — a Jet Rock-hoz hasonlóan — számos minta az olaj zónának megfelelő érettségű (HOLLANDER et al. 1991; KATZ 1994). A toarci óceáni anoxikus esemény hatására felhalmozódott szerves anyagban gazdag kőzetek németországi képviselője a Posidonienschiefer, amelyet mészkőszintekkel tagolt bitumenes mudstone (1–10% TOC) és laminált olajpala (>10% TOC) alkot (KÜSPERT 1982; SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001). A dotternhauseni szelvényben a képződmény TOC-tartalma 0,2–16,0% között változik (átlagosan 6,2%); a kerogén éretlen (T_{\max} : 411–433 °C, átlagosan 423 °C), II. típusú (3. ábra, b). A HI általában 400 mg CH/g TOC feletti (átlagosan 581 mg CH/g TOC), azonban a bioturbált márgákban (~1% TOC) ennél kisebb (~100–350 mg CH/g TOC) értékek is előfordulnak. A kis HI értékeket az oxikus üledékképződési környezetben végbement nagyobb mértékű szervesanyag-degradációval magyarázzák (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001).

A bemutatott eredmények alapján az Óbányai Aleurolit Formáció jól párhuzamosítható a klasszikus nyugat-európai kifejlődési területek toarci anoxikus képződményeivel, azonban a Réka-völgyi fekete pala kerogénje határozottan kisebb

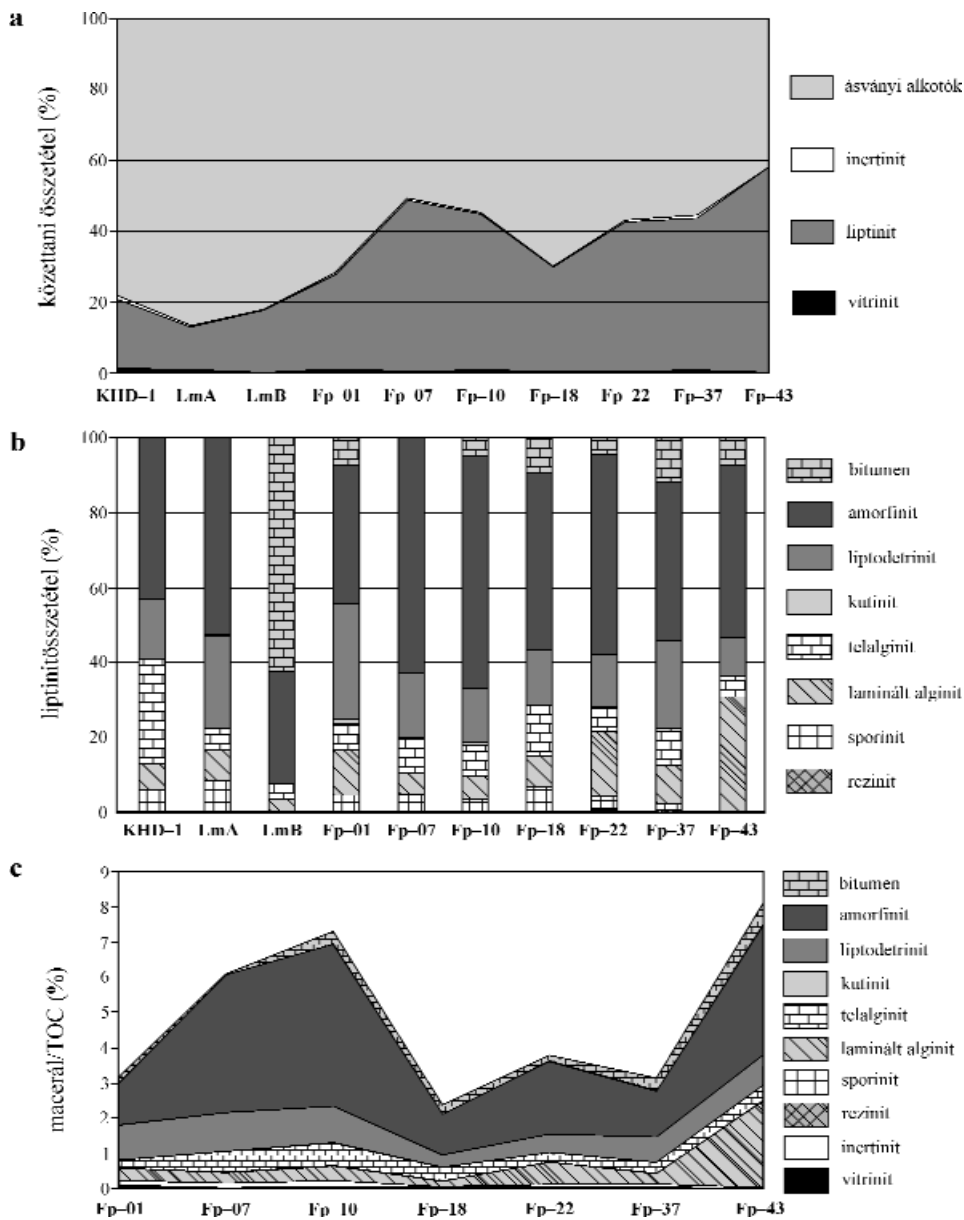
H/C arányra utaló HI értékekkel jellemezhető, ami a kerogén eltérő eredetére, illetve összetételi arányára utalhat. Az európai epikontinentális selfen felhalmozódott toarci fekete palákhoz (Jet Rock, Schistes Carton, Posidonienschiefer) képest a mecseki halaspala kerogénjében látszólag kisebb a bakteriális és fitoplankton eredetű, valamint nagyobb a szárazföldi, magasabbrendű növényekből származó szerves anyag mennyisége. Ez összhangban lehet a mecseki rétegsorban a zagyárüledékek megjelenésével, azonban nem szabad figyelmen kívül hagyni azt sem, hogy az általunk vizsgált minták felszíni feltárásból származnak, ezért bizonyos mértékű utólagos oxidációval is számolnunk kell. A vizsgált laminált és vékonyréteges palaminták összetételében megfigyelt különbség — a Blue Lias Formáció és a Posidonienschiefer köztelihez hasonlóan — azonban nem feltétlenül a kontinentális, illetve tengeri eredetű szerves anyag arányának ingadozására vezethető vissza. A vékonyréteges fekete pala kisebb TOC-tartalmát és a kisebb HI értékeket — a kőzettani és mikrofácies jellegek által bizonyított jelentősebb bioturbáció (lamináció hiánya) következtében — a labilis tengeri eredetű szerves anyag korai diagenetikus oxidációja is okozhatta.

Vizuális kerogénanalízis

A mikroszkópos vizsgálat alapján a kiválasztott kőzetminták finomszemcsés aleuritből és aleuritos agyagból állnak. Durvább szemcsés kifejlődés a zagyárüledékek környezetéből származó Fp-43 jelű mintára jellemző, amelyben a 0,1–0,2 mm közé eső, sarkított élű kvarcsemmek gyakoriak. A szelvényben folyamatos a halpikkelyek jelenléte, legtöbbször töredékes formában; méretük általában 20–50 μm .

A szerves kőzettani vizsgálat alapján a plienschichi Mecseknádasdi Homokkő Formációból származó mintához és a közvetlen fekvő lemezes mészmárgához képest a fekete palában a szerves anyag mennyisége nagyobb, a macerálcsoportok mennyiségi arányában azonban nem figyelhető meg lényeges különbség (4. ábra, a). A teljes szerves anyagra viszonyítva valamennyi mintában a legnagyobb H/C atomarányú macerálcsoport, a liptinit uralkodó jellege figyelhető meg, az inertinit (inertodetrinit, szekretinit és fuzinit fordult elő) és a vitrinit (telinit és vitrodetrinit fordult elő) mennyisége — azaz a szárazföldi eredetű szerves anyag — nem számottevő (II. táblázat). A vizsgált Réka-völgyi alsó-toarci szelvényben a szárazföldi szerves anyag beszállítása alárendelt, többé-kevésbé kiegyenlített, a teljes szerves anyag mennyiségére nézve kisebb, mint 3,2%. Figyelembe véve, hogy a Schistes Carton üledékgyűjtőjében a szárazföldi eredetű szerves anyag mennyisége a 10%-ot is elérheti (HOLLANDER et al. 1991), az európai epikontinentális selfen felhalmozódott toarci fekete palákhoz képest a Réka-völgyi fekete pala kerogénjének összetétele nem a szárazföldi növényekből származó szerves anyag mennyiségét tükrözi.

A liptinitet a fekete palában legnagyobb arányban az amorfinít, az alginít és a liptodetrinit képviseli. A bitumen mennyisége kevés, továbbá — alárendelt mennyiségben — kutinit, sporinit és rezinit fordul elő (4. ábra, b). A szárazföldi szerves anyagot reprezentáló macerálok közül a sporinit szerepe a legjelentősebb, mennyisége a Réka-völgyi szelvényben alulról felfelé haladva csökkenő tendenciát mutat. Kutinit és rezinit — elsősorban a vizsgált szelvény középső és alsó szakaszán — csak



4. ábra. A szerves petrográfiai vizsgálat eredménye. a) A vizsgált minták szerves közettani összetétele; b) A liptinit-csoport maceráljainak relatív mennyisége; c) A macerálösszetétel TOC (%) -hoz viszonyított változása a fekete palában. Összehasonlításként a Mecseknádasdi Homokkő Formációból egy szerves anyagban gazdag agyagpalát, valamint az Óbányai Aleurolit Formációból — a fekete pala fekjéből — két laminált mészmárgát (LmA és LmB) tüntettünk fel

Figure 4. Results of organic petrography. a) Organic petrographic composition of the studied samples; b) Relative abundance of macerals of liptinite group; c) Distribution of macerals relative to the TOC (%) for the black shale samples. An organic-rich shale sample from Mecseknádasd Sandstone Formation (KHD-1) and two underlying laminated calcareous marl samples from Óbánya Siltstone Formation (LmA and LmB) are shown for comparison

nyomokban található. Az alakos összetevők közül — abszolút mennyiségét tekintve — a liptinit leginkább laminált alginitként jelenik meg. A döntően bentosz eredetű algaszőnyeg megtartása változó; vékony lamellákból álló kötegeket alkot, amelyek sárgásbarna–narancsszínnel fluoreszkálnak. A fekete palában a laminált alginit többnyire bontott, gyakran átmenetet mutat a liptodetrinit és a diffúz amorfinit felé; szöveti felépítése döntően flázeres megjelenésű. Ép, összefüggő formában csak az Fp-43 minta egyes rétegeiben figyelhető meg. Az LmB mintában a laminált alginit sötétszürke színű, vagy nem fluoreszkáló, mozaikos szövetű bitumenné alakult. A laminált alginit flázeres szövete a bakonyi toarci palákban megfigyeltékhez hasonló (HÁMORNÉ VIDÓ 1998), továbbá mozgatót aljzatra utalhat.

A planktoni eredetű szerves anyagot a telalginit képviseli. Aránya a Mecseknádasdi Homokkő Formációból származó mintában a legnagyobb. A telalginitet a Réka-völgyi szelvény felső szakaszán (Fp-22, Fp-37 és Fp-43 minták) nagyobb részt — helyenként kőzatalakozó mennyiségben — dinoflagellata és 5 μ m alatti nannoplankton maradványok alkotják, míg az alsó és középső részén (Fp-01 és Fp-18 minták) tasmanites típusú algák is láthatók. Érdekes megjegyezni, hogy a Réka-völgyi fekete pala feltárásának alsó részén a planktoni eredetű és a bentosz szerves anyag aránya hasonló, helyenként planktoni dominanciával, míg a vizsgált szakasz felső részén a telalginit mennyisége háttérbe szorul, ezzel párhuzamosan a bentosz eredetű algaszőnyegre utaló laminált alginit relatív mennyisége növekszik meg (4. ábra, b–c).

A liptodetrinit a planktoni eredetű szövetekből és a degradált laminált alginitből tevődik össze. A lebontás mértékét mutatja, hogy — az alakos macerálok mellett — jelentős a diffúz megjelenésű, sárgásbarna, vörösesbarna, időnként okkersárga fluoreszcenciájú amorfinit mennyisége. Relatív arányának megítélését a szerves anyag finom eloszlása megnehezíti, ezért mennyisége a macerálösszetétel szempontjából valószínűleg kissé túlértékelt, amit az Fp-10 mintánál a kőzettani összetétel alapján készített és a TOC%-ra visszaszámított ábra is mutat (4. ábra, c).

A minták mindegyikében észlelt több-kevesebb bitumen a szerves anyag mállottságára utal. A bitumen többnyire foltokban jelentkezik, az amorfinit egy része, vagy a laminált alginit alakult át ilyen nem fluoreszkáló elegyrésszé. A

II. táblázat. A vizsgált minták szerves anyagának szerves kőzettani összetétele

Table II. Organic petrographic composition of the organic matter of the studied samples

	vitrit	liptinit	inertinit
	%		
KHD-1	5,4	91,9	2,7
LmA	7,5	90,0	2,5
LmB	0,0	100,0	0,0
Fp-01	3,9	95,1	1,0
Fp-07	0,9	98,1	0,9
Fp-10	1,3	98,0	0,7
Fp-18	0,9	99,1	0,0
Fp-22	0,7	98,6	0,7
Fp-37	1,2	97,0	1,8
Fp-43	0,0	100,0	0,0

Mintajelölés: KHD: szerves anyagban gazdag agyagpala, Mecseknádasdi Homokkő Formáció, Kopasz-hegy; Lm: laminált mészmárga, Óbányai Aleurolit Formáció, Réka-völgy; Fp: fekete pala, Óbányai Aleurolit Formáció, Réka-völgy.

Sample code: KHD organic-rich shale, Mecseknádasdi Sandstone Formation, Kopasz Hill; Lm laminated calcareous marl, Óbánya Siltstone Formation, Réka Valley; Fp black shale, Óbánya Siltstone Formation, Réka Valley

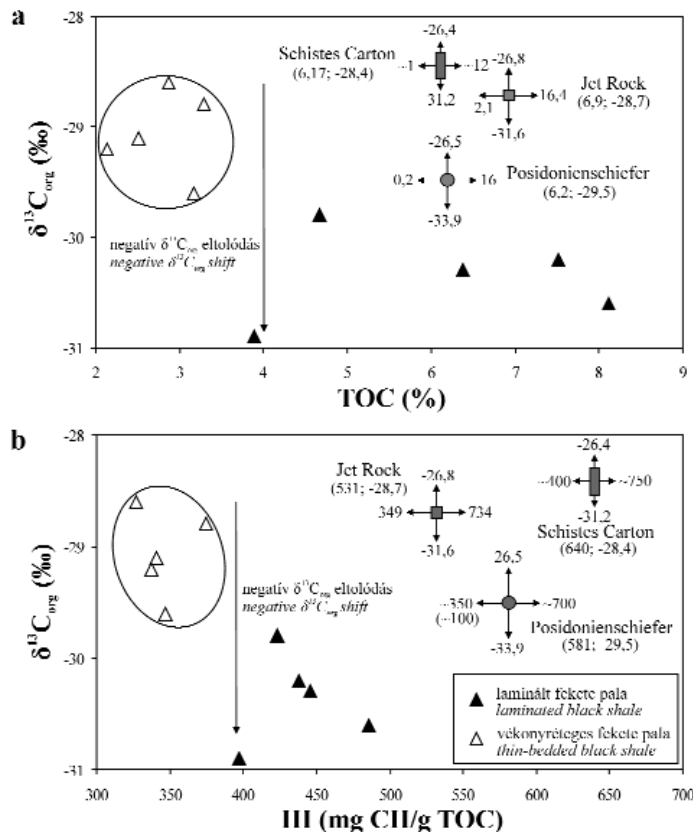
bitumen relatív mennyisége az LmB mintában a legnagyobb, amelyben a laminált alginít alakult át nem fluoreszkáló szerves anyaggá. A vékonyréteges fekete palában (Fp-1, Fp-18 és Fp-37) a bitumen mennyisége nagyobb, mint a laminált kifejlődésben (Fp-7, Fp-10, Fp-22 és Fp-43), ami a szerves anyag korai diagenetikus oxidációját igazolja (4. ábra, b). A mállottság — a szerves anyag átalakultságán kívül — azonban a pirit vas-oxihidroxiddá való átalakulásában is megfigyelhető, ami a feltárásban végbement utólagos oxidáció eredménye. Az üledékbe zárt pirit megtartása alapján csak az Fp-07 és az Fp-10 jelű minták minősíthetők üdének. Ez a megfigyelés, továbbá — a szerves petrográfiai eredmények alapján — a szárazföldi eredetű szerves anyag alárendelt mennyisége arra hívja fel a figyelmet, hogy a Réka-völgyi mintákban a HI értéke valószínűleg utólagos oxidáció következtében csökkent, így a legtöbb minta szénhidrogénpotenciál és szerves-anyag-tartalom szempontjából alulértékeltnek tekintendő.

A Réka-völgyi fekete palában a vitrinit alárendelt szerepet játszik (II. táblázat), többnyire apró törmelékként látható, mérete nem haladja meg az 5–10 μm -t, továbbá a 100 μm -nél nagyobb telinit szemcsék csak szorványosan fordulnak elő. A vitrinitreflexió mérés ezért a Mecseknádasdi Homokkő Formációt képviselő KHD-1 mintán történt. A teliniten mért reflexió (R_v) értéke 0,503%, ami egyértelműen éretlen kerogént jelez. A terület földtani felépítéséből kiindulva feltételezhető, hogy a több ezer méter vastagságú jura üledék felhalmozódása (átlagos geotermikus felfűtést feltételezve) egyenletesen süllyedő medencében történt és a kréta szerkezetalakulás kiemelkedéshez vezetett. A viszonylagos felszínközeli helyzet a vitrinitreflexió adatok alapján a későbbi korokban sem változott (HÁMORNÉ VIDÓ 1995)

Izotópgeokémiai vizsgálat

A kerogén stabil szénizotópos összetétele -30,9 és -28,6‰ közötti (I. táblázat). A nagyobb TOC-tartalmú és hidrogén indexű laminált fekete palákban a $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értékek negatívabbak, mint a vékonyréteges fekete palákban (5. ábra). A tengeri plankton biomasszáét -24 és -18‰ közötti $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ összetétellel (LEWAN 1986; RÖHL et al. 2001), továbbá a fekete-tengeri plankton biomasszáét -25‰ körüli $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értékek jellemzik (FREEMAN et al. 1994). Figyelembe véve, hogy a — hasonlóan toarci korú — Úrkúti Mangánérc Formáció kőzeteiből izolált kerogén $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értékei -33,3 és -30,7‰ között ingadoznak (VETŐ et al. 1997), a kapott adatok nem kiemelkedően negatív összetételű, de izotóposan könnyű kerogénre utalnak.

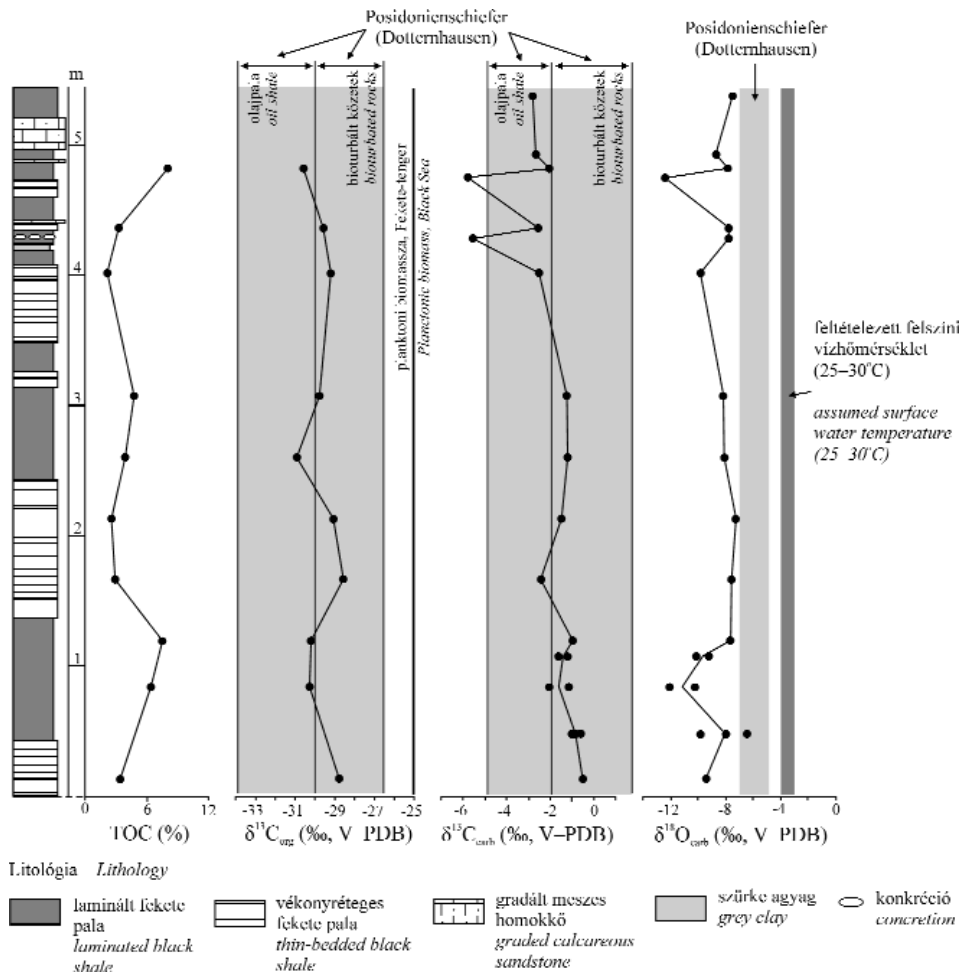
Hasonló — a tengeri plankton biomasszához képest $\sim 4\text{--}7\%$ -es negatív $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ eltolódást jelző (a lelőhely és az alapvonal függvényében változó) — tartományon belül mozognak az alsó-toarci óceáni anoxikus esemény során felhalmozódott nyugat-európai fekete palaösszletek kerogénjére jellemző $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -értékek (KÜSPERT 1982; JENKYN 1985, 1988; JENKYN & CLAYTON 1997; KEMP et al. 2005). Az 5. ábrán feltüntetett adatok alapján a Jet Rock $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értéke -31,6 és -26,8‰ között változik, a Schistes Carton $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értéke -31,2 és -26,4‰ közötti, míg a Posidonienschiefer megfelelő izotópos összetétele -33,9 és -26,5‰ közötti értékeket vesz fel (HOLLANDER et al. 1991; KATZ 1994; SCHMID-RÖHL 1999; SÆLEN et al. 2000; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002). A Posidonienschiefer dotternhauseni szelvényében a *falciferum* ammonitesz-zóna alsó részére (elsősorban az *elegantulum* és az *exaratum* szubzónák)



5. ábra. A kerogén stabil szénizotópos összetétele. a) TOC- $\delta^{13}C_{org}$ (V-PDB) diagram; b) HI- $\delta^{13}C_{org}$ (V-PDB) diagram. Összehasonlításként néhány alsó-toarci fekete pala átlagos adatait (zárójelben), valamint minimális és maximális értékeit (nyilak) szintén jelöltük. A feltüntetett kőzetek: Jet Rock, Yorkshire (SÆLEN et al. 2000); Schistes Carton, Párizsi-medence (HOLLANDER et al. 1991; KATZ 1994); Posidonienschiefer, Dotternhausen (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002)

Figure 5. Carbon isotopic composition of kerogen. a) $\delta^{13}C_{org}$ (V-PDB) versus TOC diagram; b) $\delta^{13}C_{org}$ (V-PDB) versus HI plot. Average data (in brackets) with minimum and maximum values (arrows) of some Lower Toarcian black shales are also shown for comparison. Indicated rocks: Jet Rock, Yorkshire (SÆLEN et al. 2000); Schistes Carton, Paris Basin (HOLLANDER et al. 1991; KATZ 1994); Posidonienschiefer, Dotternhausen (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002)

jellemzőek a legnegatívabb ($< -32\text{‰}$) $\delta^{13}C_{org}$ értékek (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002). A Jet Rock részletes izotóppeokémiai vizsgálatok szintén a *falciferum* ammonitesz-zóna alsó részén figyelték meg a legnagyobb negatív $\delta^{13}C_{org}$ kitérést: az *exaratum* szubzóna alsó részét képviselő minták $\delta^{13}C_{org}$ értéke -33 és -30‰ között ingadozik (JENKYN & CLAYTON 1997; SÆLEN et al. 2000; KEMP et al. 2005).



6. ábra. A TOC, a $\delta^{13}C$ és a $\delta^{18}O$ adatok változása az Óbányai Aleurolit Réka-völgyi szelvényében (Mecsek hegység). A feltüntetett további adatok: Posidonienschiefer, alsó-toarci, Dotternhausen (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001); fekete-tengeri plankton biomassa FREEMAN et al. (1994) alapján; feltételezett trópusi-szubtrópusi felszíni vízhőmérséklet SCHMID-RÖHL (1999) és RÖHL et al. (2001) alapján

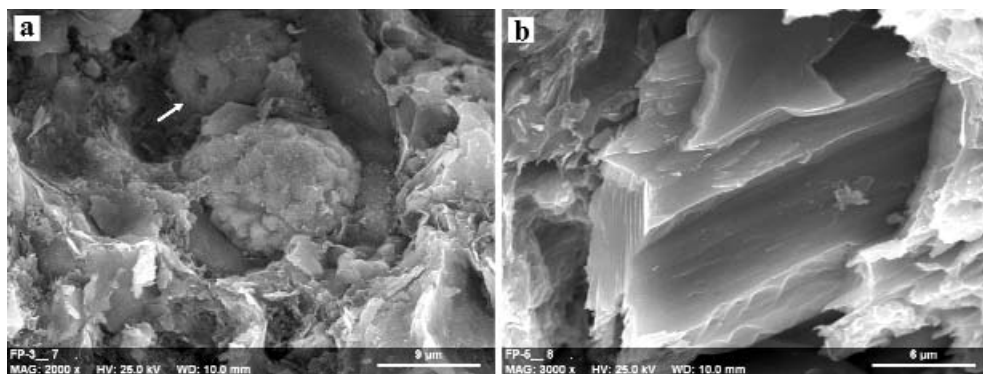
Figure 6. TOC, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ data of the Óbánya Siltstone section (Mecsek Mountains, Réka Valley). Other indicated data: Posidonienschiefer, Lower Toarcian, Dotternhausen (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001); Black Sea plankton biomass after FREEMAN et al. (1994); assumed range of subtropical to tropical surface water temperatures after SCHMID-RÖHL (1999) and RÖHL et al. (2001)

Adatainkat a vizsgált Réka-völgyi szelvényben a mélység függvényében ábrázolva a TOC és a $\delta^{13}C_{org}$ értékek ellentétes változását figyelhetjük meg (6. ábra). A nyugat-európai fekete palaösszletek vizsgálatakor hasonló összefüggésről számolt be HESSELBO et al. (2000), SÆLEN et al. (2000), RÖHL et al. (2001) és SCHMID-RÖHL et al. (2002), továbbá felhívták a figyelmet arra, hogy a legnagyobb mértékű szervesanyag-dúsulás — a *falciferum* ammonitesz-zóna alsó részén — a $\delta^{13}C_{org}$

értékek minimumával korrelál. A Posidonien-schiefer dotternhauseni szelvényében határozott különbség figyelhető meg a bioturbált mudstone (-30,0 és -26,5‰ közötti) és az olajpala (-33,9 és -30,0‰ közötti) stabil szénizotópos összetételében (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002). Hasonló szabályszerűséget mutatnak a Réka-völgyi minták is, amelyekben — egy kivétellel — a laminált fekete pala $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értékei szintén kisebbek, mint -30‰ (5. ábra). A vékonyréteges kőzettípus valamivel kevésbé negatív $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értéke a tengeri szerves anyag korai diagenetikus, bioturbációra visszavezethető oxidációját támasztja alá, vagy a különböző eredetű szervesanyag-típusok eltérő arányát mutatja. A korai diagenézis izotóppösszetételre gyakorolt lényeges hatását támasztja alá az a tény is, hogy a karbonát és a kerogén szénizotópos összetétele gyenge negatív korrelációt mutat ($R \sim -0,5$), ami azt sugallja, hogy a diagenézis korai stádiumában a szerves frakcióból felszabaduló szén beépülhetett a karbonátba, ezzel izotóposan kevésbé negatív kerogént és erősebben negatív karbonátot eredményezve (POLGÁRI et al. 1991).

A karbonát eredete és összetétele

A karbonátszemcsék jellemzéséhez, továbbá a legfontosabb karbonáttermelő szervezetek azonosításához pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) megfigyeléseket végeztünk. A szekunder elektronképek (SEI) alapján azonban a karbonátszemcsék kis mérete, illetve átalakultsága nem tette lehetővé sem a mennyiségi, sem a minőségi vizsgálatot (7. ábra). Eredményeinket megerősíti MATTIOLI (2006, szóbeli



7. ábra. Az Óbányai Aleurolit Formáció karbonátjának szekunder elektronképei (SEI). a) framboidális pirit, ami gyakran üres *Schizosphaerella* vázat tölt ki, a háttérben szétesett schizospherák láthatók (nyíl); b) pátos biokaszt- vagy cementtöredék

Figure 7. Secondary electron image (SEI) photomicrographs of carbonates of the Óbánya Siltstone Formation. a) a pyrite framboid which is usually found to infill the empty valves of *Schizosphaerella*, in proximity we can see some fragments of broken schizospheres (arrow); b) sparitic bioclast or cement fragment

közlés) megfigyelése is, aki szerint a Réka-völgyi minták finom frakciója nannofossziliákban szegény, továbbá ezek rossz-mérsékelt megtartási állapotúak. A toarci egyik legfontosabb karbonáttermelője, a *Schizosphaerella*, szinte teljesen hiányzik a vizsgált mintákból. Ez összhangban van BALDANZA et al. (1995) megállapításával, amely szerint ez a viszonylag ellenálló mészvázú nannofosszília nemzetség —

III. táblázat. Az Óbányai Aleurolit minták karbonátjának stabil szén- és oxigénizotóp értékei (‰)

Table III. Measured $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ values (‰) of the Óbánya Siltstone samples

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$
Fp-1	-0,5	-9,4
Fp-4/1	-0,8	-8,0
Fp-4/2	-0,6	-9,8
Fp-4/3	-1,0	-6,5
F9-7/1	-1,1	-12,1
Fp-7/2	-2,0	-10,2
Fp-9/1	-1,2	-10,1
Fp-9/2	-1,6	-9,2
Fp-10	-1,0	-7,7
Fp-14	-2,4	-7,5
Fp-18	-1,5	-7,2
Fp-22	-1,2	-8,1
Fp-26	-1,3	-8,2
Fp-34	-2,5	-9,8
Fp-36K	-5,6	-7,8
Fp-37	-2,5	-7,7
Fp-42	-5,8	-12,4
Fp-43	-2,1	-7,8
Fp-44	-2,7	-8,7
Fp-46	-2,8	-7,4

hiánya ezért nem magyarázható a rossz megőrződéssel — alárendelt mennyiségben fordul elő a magyarországi alsó-jura szelvényekben. A karbonátfrakció döntő részét mikrites karbonát (<2 ñm) alkotja, továbbá 6–7 ñm körüli karbonátfragmentumok — valószínűleg pátos cement — figyelhetők meg (7. ábra).

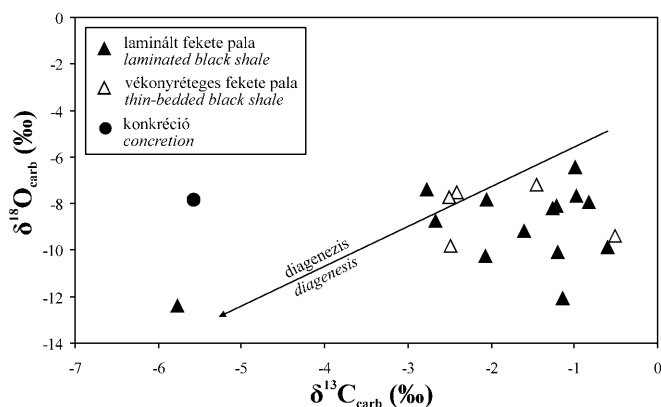
A karbonát stabil szénizotópos összetétele ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$, V-PDB) -5,8 és -0,5‰ közötti, stabil oxigénizotópos összetétele ($\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$, V-PDB) -12,4 és -6,5‰ között változik a fekete palában; a vizsgált karbonátkonkrécio izotópos összetétele szintén ezekbe a tartományokba esik (III. táblázat). A laminált és a vékonyréteges fekete pala karbonátjának összetételében nem figyelhető meg szabályszerűség (8. ábra). Adatainkat a mélység függvényében ábrázolva a $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ és a $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ értékek között nincs határozott összefüggés (6. ábra).

HESSELBO et al. (2000) alapján néhány kiválasztott európai toarci szelvényben (Mochras Farm, Wales; Porto de Mós, Portugália; Fuente de la Vidriera, Spanyolország) a $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (V-PDB) értékek átlagosan 0–3‰ között ingadoznak. Ehhez viszonyítva jelentős, 4–5‰-es negatív kitérést a walesi szelvényben, a *falciferum* ammonitesz-zóna alsó részén (minimum: -4‰) figyeltek meg. A *falciferum* ammonitesz-zóna felső részén 1–3‰-es pozitív kitérést a spanyolországi szerves anyagban szegény tengeri karbonátok mutatnak. A Posidonienschiefer

dotternhauseni szelvényében hasonló intervallumban (-2 és +1,76‰ között) változik — azaz a modern tengeri karbonátok összetételére jellemző 0‰ körül ingadozik — a bitumenes mudstone és bioturbált márga kőzetekben mért $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ összetétel, negatív eltolódás csak az olajpalára (-5 és -2‰ között) és a diagenetikus karbonátszintekre jellemző (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002). Figyelembe véve továbbá, hogy a Posidonienschiefer szelvényeiben — a Belluno-árok (Olaszország) alsó-toarci kőzeteihez hasonlóan (JENKYN et al. 2001; KEMP et al. 2005) — a $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ és a $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ értékek párhuzamosan változnak (KÜSPERT 1982; SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002), mérési eredményeink a diagenezis homogenizáló hatását tükrözik.

A Réka-völgyi minták $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ értékeinek jelentős mértékű diagenetikus felülbélyegzését támasztja alá az is, hogy az alsó-toarciban a trópusi-szubtrópusi selftengeri régió fotikus zónájában feltételezett 25–30 °C-os vízhőmérsékletnek -4 és -3‰ közötti $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ értékek felelnek meg (RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002). A kiváló megtartású schizosphaerellákat és coccolitokat tartalmazó Posidonienschiefer $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ értékei (a karbonátszintek kivételével) -6,7 és -5‰ között változnak (6. ábra), amelyet az üledékgyűjtő felszíni vízrétegében bekövetkezett 2–5‰-es

sótartalom-csökkenéssel magyaráznak (SCHMID-RÖHL 1999; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002). Az Óbányai Aleurolit Formáció kőzeteire jellemző, uralkodóan -9 és -7‰ közötti stabil oxigénizotóp értékek viszonylag nagy víz/kőzet arányt és homogén (késő) diagenetikus fluidumot jeleznek, ezért sem a hőmérséklet, sem a sótartalom becslésére nem használhatók fel.



8. ábra. A karbonát stabilizotópos összetétele: $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (V-PDB)– $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (V-PDB) diagram

Figure 8. Isotopic composition of carbonate: $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ (V-PDB) versus $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (V-PDB) plot

Diszkusszió

A kora-toarciban (~ 183 millió éve) — földtörténeti léptékkal mérve — viszonylag rövid idő alatt több hirtelen, globális környezeti változás („krízis”) jelentkezett. A bioszférát érintő változások közül legfontosabb a szárazföldi és a tengeri szervezetek tömeges kihalása (JENKYN 1985, 1988; PÁLFY & SMITH 2000; PÁLFY et al. 2002; MATTIOLI et al. 2004), valamint az alsó-toarci rétegekre (Észak-nyugat Európában a *falciferum* ammonitesz-zóna alsó része, Dél-Európában a *polymorphum* ammonitesz-zóna legfelső része) jellemző, minden fő szénrezervoárban (tengeri szerves anyag, tengeri karbonát, szárazföldi növények) megfigyelhető $\sim 5\text{–}7\text{‰}$ -es negatív $\delta^{13}\text{C}$ kitérés (KÜSPERT 1982; JENKYN 1985, 1988; JENKYN & CLAYTON 1997; HESSELBO et al. 2000; MATTIOLI et al. 2004; KEMP et al. 2005). A paleohőmérsékleti bizonyítékok a tengervíz hőmérsékletének hirtelen emelkedését jelzik (JENKYN & CLAYTON 1997; ROSALES et al. 2004; KEMP et al. 2005), továbbá a globális átlaghőmérséklet emelkedése a kémiai mállási ráta $\sim 400\text{–}800\%$ -os növekedését eredményezte, amelyre a tengervíz $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ és $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ izotóparányainak jellegzetes változása utal a *Harpoceras exaratum* ammonitesz-szubzónában (PÁLFY & SMITH 2000; COHEN et al. 2004; KEMP et al. 2005). Az alsó-toarciban a szerves anyag betemetődésének mértéke szintén jelentősen megemelkedett (globális óceáni anoxikus esemény), ami világszerte fekete palát tartalmazó rétegsorok kialakulásához vezetett (JENKYN 1985, 1988; JENKYN & CLAYTON 1997).

A jelentős szervesanyag-felhalmozódás kiváltó okainak feltárására és a jellegzetes negatív $\delta^{13}\text{C}$ eltolódás értelmezésére több modell született. A legfontosabb mechanizmusok, amelyek együttes hatása az alsó-toarci óceáni anoxikus esemény kialakulását eredményezte a következők: vulkáni aktivitás (Karoo–Ferrar kontinentális platóbazalt vulkanizmus) következtében megemelkedett CO_2 -emisszió; a relatív tengerszint és az óceáni áramlások globális változása; a feláramlási zónákban megemelkedett biotermelés (JENKYN 1985, 1988; JENKYN & CLAYTON 1997).

1997; VETŐ et al. 1997; PÁLFY & SMITH 2000; RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002; MATTIOLI et al. 2004). A relatív tengerszint emelkedésével párhuzamosan az anoxikus aljzatvízben — az O_2 -minimum zóna kiterjedése következtében — a szerves anyag degradációjából származó, izotóposan könnyű CO_2 intenzív felszabadulását lokális–regionális okként (RÖHL et al. 2001; SCHMID-RÖHL et al. 2002), a kora-toarcira jellemző viszonylag meleg klímán a metán-hidrát tömeges disszociációját a kontinensperemi üledékekben globális okként tartják számon (HESSELBO et al. 2000; KEMP et al. 2005). KEMP et al. (2005) nagyfelbontású izotópgeokémiai vizsgálata (12 m-es szelvényből 449 minta) alapján a *Dactylioceras semicelatum* ammonitesz szubzóna (*Dactylioceras tenuicostatum* zóna) legfelső részén és a *Harpoceras exaratum* szubzóna (*Harpoceras falciferum* zóna) legalsó részén három jól elkülöníthető, hirtelen negatív eltolódás figyelhető meg a $\delta^{13}C_{org}$ értékben. Az első két negatív eltolódás mértéke $\sim 3\text{‰}$, a második eltolódást követően egy $\sim 3\text{‰}$ -es $\delta^{13}C_{org}$ növekedés figyelhető meg, majd ezt követi a harmadik $\sim 2\text{‰}$ -es negatív eltolódás. Eredményeik arra utalnak, hogy a metán felszabadulása három jól elkülönülő gyors fázisban ment végbe. A folyamat hajtóereje — a globális felmelegedéssel összefüggésben — csillagászati okokra vezethető vissza (precesszió).

Az alsó-toarci fekete pala nyugat-tethysi kifejlődési területei két fő típusba sorolhatók (JENKYN 1985, 1988). Az epikontinentális selfen (boreális régió) — sekély-tengeri karbonátokat, kondenzált üledékképződést, illetve üledékhíányt követően (WIGNALL 1991) — felhalmozódott rétegsorok (Jet Rock, Bituminous Shales, Schistes Cartons, Posidonienschiefer) vastagsága 5–30 m között változik. Általános jellemzőjük az átlagosan 5–15% közötti TOC-tartalom, illetve a 300–600 mg CH/g TOC között változó HI. Az alpi-mediterrán vagy tethysi régió szerves anyagban gazdag toarci képződményei pelágikus karbonátokat tartalmazó rétegsorban tanulmányozhatók (pl. Umbria–Marche-medence), amelyek riftesedő atlanti-típusú kontinentális peremen ülepedtek le (1. ábra). Szerves anyaguk mennyisége és minősége eltér az epikontinentális selftengeri képződményekétől: TOC-tartalmuk átlagosan 1–3% közötti (esetleg 3–10%), a HI általában kicsi, 200–300 mg CH/g TOC között változik (JENKYN 1985, 1988).

A zagyárüledékeket tartalmazó, hemipelágikus rétegsorba ékelődő mecseki alsó-toarci fekete palát JENKYN (1988) és DULAI et al. (1992) a boreális kifejlődési területekkel párhuzamosítja, azonban a paleontológiai adatok egyértelműen jelzik a tethysi (mediterrán) kapcsolatot (GÉCZY 1974; BALDANZA et al. 1995). Az epikontinentális területhez viszonyítva a fekü- és a fedőképződményekben megfigyelhető jelentős litológiai különbség — az észak-spanyolországi (Baszk–Kantábriai-medence) alsó-jura rétegsorhoz hasonlóan (ROSALES et al. 2004) — legegyszerűbben a két fő kifejlődési terület közötti átmeneti ősföldrajzi helyzettel magyarázható (1. ábra).

A Réka-völgyi alsó-toarci (*tenuicostatum* zóna felső része–*falciferum* zóna) rétegsor szubzóna szintű biosztratigráfiai tagolása — részben a korjelző makro- és mikrofosziliák hiányában, részben azok mérsékelt, illetve rossz megtartási állapota következtében — nem áll rendelkezésre, ami megakadályozza a regionális korrelációt. A szórványos őslénytani adatok alapján a *tenuicostatum/falciferum* zónák határa a fekete palán belül, a szelvény alsó részén található, ezért a Réka-völgyi szelvény vizsgált alsó 5,5 m-es szakaszában az *exaratum* szubzónában (*falciferum*

zóna alsó része) világszerte megfigyelt izotópgeokémiai bélyegek megjelenését vártuk. A bemutatott eredmények alapján a karbonát diagenetikus átkristályosodása következtében a $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ és a $\delta^{18}\text{O}_{\text{carb}}$ értékek időbeni változása nem szolgáltat információkat a kora-toarci őskörnyezeti változásokról, ezért a tengervíz hőmérsékletének hirtelen emelkedése sem mutatható ki. A diagenetikus felülbélyegzés következtében a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ izotóparány változásának követésére (Sr-izotópsztratigráfia) szintén nem alkalmas a mecseki rétegsor. A TOC adatok felhasználásával és a fluktuációt tükröző $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értékek segítségével azonban valószínűleg követhető az alsó-toarci óceáni anoxikus esemény időbeni változása. Eredményeink alapján a vizsgált szelvényszakasz felső részén (Fp-43 minta) a bentosz laminált alginít javára lecsökken a planktoni eredetű telalginít mennyisége, továbbá — csökkenő $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ értékek kíséretében — növekvő tendenciát mutat a TOC-tartalom. MATTIOLI et al. (2004) szerint a toarci óceáni anoxikus eseményhez kapcsolódó kőzetekben a növekvő TOC-tartalommal párhuzamosan csökken a nannofossziliák mennyisége. A nannofossziliák teljes hiánya vagy mennyiségük relatív minimuma a TOC maximális értékével, valamint a kapcsolódó negatív $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ kitéréssel esik egybe, ami lehetőséget teremtett az észak- és dél-európai szelvények pontos korrelálására. A szerves kőzettani megfigyeléseinket MATTIOLI et al. (2004) eredményeinek tükrében értelmezve feltételezhető, hogy a Réka-völgyi szelvényben a szerves anyag maximális mértékű dúsulása, valamint a legnagyobb mértékű negatív $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ eltolódás — ami az *exaratum* szubzóna bázisával párhuzamosítható — a szelvény vizsgált 5,5 m-es szakaszának felső részén, illetve azt követően található. A ~10 m-es Réka-völgyi fekete pala feltárás kőzeteiből dúsított kerogén nagyfelbontású stabil szénizotópos vizsgálata — a költségigényes módszer miatt egy későbbi kutatási együttműködés keretein belül — lehetővé tenné a szelvény kemosztratigráfiai korrelálását. A klímaváltozás követésére és az üledékképződési környezet ősföldrajzi viszonyainak pontosítására az agyagásványos összetétel nagyfelbontású vizsgálatával, illetve a fő- és nyomelemek koncentrációjának értelmezésével (pl. mállási indexek, redox érzékeny nyomelemek arányainak változása) nyílhat lehetőség.

Következtetések

Az Óbányai Aleurolit Formáció Réka-völgyi szelvényében (Apátvarasd, Keleti-Mecsek) az alsó-toarci (*tenuicostatum* zóna felső része–*falciferum* zóna) anoxikus fekete pala vékonyréteges és laminált kifejlődése különíthető el. A laminált fekete pala TOC-tartalma átlagosan 6,1%, a vékonyréteges fekete paláé átlagosan 2,8%. Valamennyi minta a diagenézis zónájában van, éretlen, II. típusú kerogént tartalmaz. A teljes szerves anyagra viszonyítva a legnagyobb H/C atomarányú macerálcsoport, a liptinit uralkodó jellege figyelhető meg, az inertinit és a vitrinit mennyisége nem számottevő. A szárazföldi szerves anyag beszállítása alárendelt, a teljes szerves anyag mennyiségére nézve kisebb, mint 3,2%. A nagy SP adatok (10,62–67,86 mg CH/g kőzet) alapján a mecseki Óbányai Aleurolit Formáció fekete palája — kedvező evolúciós feltételek között — kiváló szénhidrogén (kőolaj) anyakőzet. A Réka-völgyi minták szénhidrogénpotenciálja és szervesanyag-tartalma azonban — az utólagos, felszíni oxidáció következtében — alulértékeltnek tekintendő.

A dúsított kerogén stabil szénizotópos összetétele (-30,9 és -28,6‰ közötti, V-PDB) izotóposan viszonylag könnyű kerogénre utal. A vizsgált laminált és vékonyréteges palaminták összetételében (TOC, HI, bitumentartalom, $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) megfigyelt különbség a labilis tengeri eredetű szerves anyag korai diagenetikus oxidációjára vezethető vissza. A karbonát stabil szén- és oxigénizotópos összetétele a diagenezis hatását tükrözi, ezért az üledékképződési környezet őskörnyezeti viszonyainak jellemzésére nem használható fel.

Jelenleg a Réka-völgyi feltárás — a szubzóna szintű tagolás hiányában — biosztratigráfiai korrelációra nem alkalmas, ezért a szerves- és izotópgeokémiai bélyegek időbeni változása közvetlenül nem vethető össze az epikontinentális selfen, illetve a tethysi régióban kifejlődött alsó-toarci anoxikus rétegsorok jellemzőivel. A teljes fekete pala szelvény (~10 m) kőzeteiből dúsított kerogén nagyfelbontású stabil szénizotópos vizsgálata — a TOC-tartalom változásának követésével és részletes nyomelem geokémiai analízissel együtt — azonban lehetővé tenné az anoxikus esemény horizontjának lehatárolását a Réka-völgyi szelvényben.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak DEMÉNY Attilának, HETÉNYI Magdolnának, KONCZ Istvánnak, Emanuela MATTIOLINAK és TÓTH Attilának a munka különböző fázisai során nyújtott segítségükért. A kutatómunka anyagi háttérét az OTKA T 047195 nyilvántartási számú téma (témavezető: RAUCSIK Béla) biztosította.

Irodalom – References

- BALDANZA, A. & MATTIOLI, E. 1992: Biostratigraphical synthesis of nannofossils in the Early Middle Jurassic of Southern Tethys. — *Knihovnička ZPN* **14a/1**, 111–141.
- BALDANZA, A., BUCEFALO PALLIANI, R. & MATTIOLI, E. 1995: Lower Jurassic calcareous nannofossils and dinoflagellate cysts of Hungary and their comparison with assemblages from Central Italy. — *Palaeopelagos* **5**, 161–174.
- BASSOULLET, J. P., ELMI, S., POISSON, A., CECCA, E., BELLION, Y., GUIRAUD, R. & BAUDIN, F. 1993: Mid Toarcian. — In: DERCOURT, J., RICOU, L. E. & VRIELYNCK, B. (Eds.): *Atlas Tethys Palaeoenvironmental Maps*. — BEICIP-FRANLAB, Rueil-Malmaison
- BISSADA, K. K. 1982: Geochemical constraints on petroleum generation and migration — a review. — *Proceedings of the 2nd ASCOPE Conference*, Manila, October, 1981, 69–87.
- BUCEFALO PALLIANI, R., RIDING, J. B. & TORICELLI, S. 1997: The dinoflagellate cyst *Luehndea Morgenroth*, 1970, emend. from the upper Pliensbachian (Lower Jurassic) of Hungary. — *Review of Palaeobotany and Palynology* **96**, 113–120.
- COHEN, A. S., COE, A. L., HARDING, S. M. & SCHWARK, L. 2004: Osmium isotope evidence for the regulation of atmospheric CO_2 by continental weathering. — *Geology* **32/2**, 157–160.
- DECONINCK, J-F., HESSELBO, S. P., DEBUISSER, N., AVERBUCH, O., BAUDIN, F. & BESSA, J. 2003: Environmental controls on clay mineralogy of an Early Jurassic mudrock (Blue Lias Formation, southern England). — *International Journal of Earth Sciences* **92**, 255–266.
- DULAI A., SUBA ZS. & SZARKA A. 1992: Toarci (alsójura) szervesanyagdús fekete pala a mecseki Réka-völgyben. — *Földtani Közlöny* **122/1**, 67–87.
- FORGÓ L., MOLDVAY L., STEFANOVITS P. & WEIN GY. 1966: Magyarászó Magyarország 200.000-es földtani térképsorozathoz. L–34–XIII. Pécs. — MÁFI kiadvány, Budapest, 196 p.
- FÖLDI M., HETÉNYI R., NAGY I., BILIK I. & HÁMOR G. 1967: Magyarászó a Mecsek hegység földtani térképéhez, 10.000-es sorozat. Hosszúhetény-É. — MÁFI kiadvány, Budapest, 71 p.

- FREEMAN, K. H., WAKEHAM, S. G. & HAYES, J. M. 1994: Predictive isotopic biogeochemistry: hydrocarbons from anoxic marine basins. — *Organic Geochemistry* **21**, 629–644.
- GÁLACZ A. 1991: A Mecsek-hegységi toarci fekete pala őslénytani vizsgálata. — Kéziratot jelentés, ELTE Őslénytani Tanszék, 1–32. (I–V. tábla)
- GÉCZY B. 1974: Lemeztektónica és paleontológia. — *Földtani Kutatás* **17/3**, 17–20.
- HAAS J. 1994: Magyarország földtana, mezozoikum. — Egyetemi jegyzet, ELTE Kiadó, 119 p.
- HÁMORNÉ VIDÓ M. 1995: Regionális diszkordanciák kutatása vitrinitreflexió mérések alkalmazásával. — F4229. számú OTKA téma kutatási zárójelentése, Kézirat, MFGA, Budapest, 20 p.
- HÁMORNÉ VIDÓ M. 1998: Magyar és németországi olajpalák szerves kőzettana. — T15999. számú OTKA téma kutatási zárójelentése, Kézirat, MFGA, Budapest, 18 p.
- HELSEBO, S. P., GRÖCKE, D. R., JENKINS, H. C., BJERRUM, C. J., FARRIMOND, P., MORGANS BELL, H. S. & GREEN, O. R. 2000: Massive dissociation of gas hydrate during a Jurassic oceanic anoxic event. — *Nature* **406**, 392–395.
- HOLLANDER, D. J., BESSERAU, G., BELIN, S., HUC, A. Y. & HOUZAY, J. P. 1991: Organic matter in the early Toarcian shales, Paris Basin, France: A response to environmental changes. — *Révue de l'Institut Français du Pétrole* **46/5**, 543–562.
- JENKINS, H. C. 1985: The early Toarcian and Cenomanian–Turonian anoxic events in Europe: comparisons and contrasts. — *Geologische Rundschau* **74**, 505–518.
- JENKINS, H. C. 1988: The early Toarcian (Jurassic) anoxic event: stratigraphic, sedimentary, and geochemical evidence. — *American Journal of Science* **288**, 101–151.
- JENKINS, H. C. & CLAYTON, C. J. 1997: Lower Jurassic epicontinental carbonates and mudstones from England and Wales: Chemostratigraphic signals and the early Toarcian anoxic event. — *Sedimentology* **44**, 687–706.
- JENKINS, H. C., GRÖCKE, D. R. & HESSEBO, S. P. 2001: Nitrogen isotope evidence for water mass denitrification during the early Toarcian (Jurassic) anoxic event. — *Palaeoceanography* **16**, 593–603.
- KATZ, B. J. 1994: The Schistes Carton — the Lower Toarcian of the Paris Basin. — In: KATZ, B. J. (Ed.): *Petroleum Source Rocks*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 51–65.
- KEMP, D. B., COE, A. L., COHEN, A. S. & SCHWARK, L. 2005: Astronomical pacing of methane release in the Early Jurassic period. — *Nature* **423**, 396–399.
- KÜSPERT, W. 1982: Environmental changes during oil shale deposition as deduced from stable isotope ratios. — In: EINSALE, G. & SEILACHER, A. (Eds.): *Cyclic and Event Stratification*, Springer-Verlag, New York, 482–501.
- LANGFORD, F. F. & BLANC-VALLERON, M.-M. 1990: Interpreting Rock Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. — *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **74**, 799–804.
- LEWAN, M. D. 1986: Stable carbon isotopes of amorphous kerogens from Phanerozoic sedimentary rocks. — *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 1583–1591.
- MATTIOLI, E., PITTET, B., BUCEFALO PALLIANI, R., RÖHL, H.-J., SCHMID-RÖHL, A. & MORETTINI, E. 2004: Phytoplankton evidence for the timing and correlation of palaeoceanographical changes during the early Toarcian oceanic anoxic event (Early Jurassic). — *Journal of the Geological Society, London* **161**, 685–693.
- MILÓTA K. 1992: A Mecsek–Nagykőrös–Debrecen övezet óalpi mezozoos képződményeinek szénhidrogén geokémiai vizsgálata és értékelése az ásványi nyersanyagkutatás szempontjai szerint. — Egyetemi doktori értekezés, JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék, Szeged, 96 p.
- NÉMEDI VARGA Z. 1998: A Mecsek- és a Villányi egység jura képződményeinek rétegtana. — In: BÉRCZI I. & JÁMBOR Á. (szerk.): *Magyarország geológiai képződményeinek rétegtana*, MOL Rt.-MÁFI kiadvány, Budapest, 319–336.
- PÁLFY, J. & SMITH, P. L. 2000: Synchrony between Early Jurassic extinction, oceanic anoxic event, and the Karoo–Ferrar flood basalt volcanism. — *Geology* **28/8**, 747–750.
- PÁLFY, J., SMITH, P. L. & MORTENSEN, J. K. 2002: Dating the end-Triassic and Early Jurassic mass extinctions, correlative large igneous provinces, and isotopic events. — In: KOEBERL, C. & MACLEOD, K. G. (Eds.): *Catastrophic Events & Mass Extinctions. Impacts and Beyond*. — *Geological Society of America, Special Papers* **356**, 523–532.
- POLGÁRI, M., OKITA, P. M., & HEIN, J. R. 1991: Stable isotope evidence for the origin of the Úrkút manganese ore deposit, Hungary. — *Journal of Sedimentary Petrology* **61**, 384–393.

- RAUCSIK B. & MERÉNYI, L. 2000: Origin and environmental significance of clay minerals in the Lower Jurassic formations of the Mecsek Mts, Hungary. — *Acta Geologica Hungarica* **43/4**, 405–429.
- RAUCSIK, B. & VARGA, A. 2002: Facies types, provenance and controls on the deposition of a mixed carbonate–siliciclastic sequence, Pliensbachian, Mecsek Mts. (Hungary). — 6th International Symposium on the Jurassic System, Mondello, Italy, September 16–19, Abstracts and Program, 149–150.
- RAUCSIK, B., TOLNAI, B., HORVÁTH, T., SZILÁGYI, V. & HETÉNYI, M. 2000: Geochemistry of Lower Jurassic organic-rich sediments from the Mecsek Mountains, Southern Hungary. — *Journal of Conference Abstracts* **5/2**, 829.
- RAUCSIK, B., VARGA, A., HARTYÁNI, ZS. & SZILÁGYI, V. 2002: Changes in facies, geochemistry and clay mineralogy of a hemipelagic sequence (Pliensbachian–Toarcian, Mecsek Mts., S Hungary) — A possible palaeoenvironmental interpretation. — *Geologica Carpathica* **53**, Special issue, Proceedings of the XVII. Congress of Carpathian–Balkan Geological Association, Bratislava, September 1st – 4th 2002, electronical form
- ROSALES, I., QUESADA, S. & ROBLES, S. 2004: Paleotemperature variations of Early Jurassic seawater recorded in geochemical trends of belemnites from the Basque–Cantabrian basin, northern Spain. — *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **203**, 253–275.
- RÖHL, H.-J., SCHMID-RÖHL, A., OSCHMANN, W., FRIMMEL, A. & SCHWARK, L. 2001: Erratum to „The Posidonia Shale (Lower Toarcian) of SW-Germany: an oxygen-depleted ecosystem controlled by sea-level and palaeoclimate”. — *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **169**, 273–299.
- SÆLEN, G., TYSON, R. V., TELNÆS, N. & TABOT, M. R. 2000: Contrasting watermass conditions during deposition of the Whitby Mudstone (Lower Jurassic) and Kimmeridge Clay (Upper Jurassic) formations, UK. — *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **163**, 163–196.
- SCHMID-RÖHL, A. 1999: Hochauflösende geochemische Untersuchungen im Posidonien-schiefer (Lias a) von SW-Deutschland. — *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten* **48**, 189 p.
- SCHMID-RÖHL, A., RÖHL, H.-J., OSCHMANN, W., FRIMMEL, A. & SCHWARK, L. 2002: Palaeoenvironmental reconstruction of Lower Toarcian epicontinental black shales (Posidonia Shale, SW Germany): global versus regional control. — *Geobios* **35**, 13–20.
- TAYLOR, G. H., TEICHMÜLLER, M., DAVIS, A., DIESSEL, C. F. K., LITKE, R. & ROBERT, P. 1998: Organic Petrology. — Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, 704 p.
- TISSOT, B. P. & WELTE, D. H. 1984: Petroleum formation and occurrence. — Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York, 699 p.
- VADÁSZ E. 1935: A Mecsekhegység. — Magyar tájak földtani leírása I, Budapest, 180 p.
- VETŐ, I., DEMÉNY, A., HERTELENDI, E. & HETÉNYI, M. 1997: Estimation of primary productivity in the Toarcian Tethys — A novel approach based on TOC, reduced sulphur and manganese contents. — *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **132**, 355–371.
- WIGNALL, P. B. 1991: Model for transgressive black shales? — *Geology* **19**, 167–170.
- WIGNALL, P. B. & HALLAM, A. 1991: Biofacies, stratigraphic distribution and depositional models of British onshore Jurassic black shales. — In: TYSON, R. V. & PEARSON, T. H. (Eds): Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia. — *Geological Society Special Publication* **58**, 291–309.
- WIGNALL, P. B. & NEWTON, R. 2001: Black shales on the basin margin: a model based on examples from the Upper Jurassic of the Boulonnais, northern France. — *Sedimentary Geology* **144**, 335–356.

Kézirat beérkezett:

